



TITLE:

アモルファスGeSe₂の光誘起結晶化と中距離構造(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告,研究会報告)

AUTHOR(S):

邑瀬, 和生; 松田, 理

CITATION:

邑瀬, 和生 ...[et al]. アモルファスGeSe₂の光誘起結晶化と中距離構造(基研短期研究計画「構造不規則系におけるダイナミックス」報告,研究会報告). 物性研究 1994, 62(2): 289-299

ISSUE DATE:

1994-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95329>

RIGHT:

アモルファス GeSe_2 の光誘起結晶化と中距離構造

大阪大学理学部 邑瀬 和生、松田 理

1 はじめに

Se、S などの VI 族元素と Ge などの IV 族元素や As、P などの V 族元素とを含むカルコゲナイド半導体は広い組成比範囲にわたって容易にガラス状態が得られる。これらのガラスは一般に共有結合性が強く、Phillips によるガラス形成傾向と平均配位数の議論がよく適用される [1]。たとえば Ge-Se 系では、組成比を適当に選ぶことにより平均配位数を連続的に変化させることができ、それに伴ってガラスの fragility も連続的に変化する。平均配位数 $m = 2.4$ の時に最も容易にガラスになり (fragility minimum)、このリジティティーパーコレーション組成でいろいろな物性に臨界的異常が見られる [2-5]。 $m > 2.4$ の領域では中距離秩序が重要となり fragility は再び増加する。また、カルコゲナイド半導体ガラスは、光照射により光退色、光黒化、光誘起結晶化などの様々な光誘起構造変化を起こす。これらの光誘起構造変化は、ガラスの準安定性に基づく電子励起による原子移動現象として注目される。このようにカルコゲナイド半導体はガラスに関する物理を研究する上で典型的な物質である。

カルコゲナイド半導体 GeSe_2 系では、光照射により結晶化が起こる [6-11]。この現象の解明のためには、アモルファス状態から結晶状態にわたり、その原子配列、電子構造、振動構造、および電子-格子相互作用などの統一的な理解が必要である。ここではわれわれの行ってきた次の 2 つの研究を紹介する。(1) 共鳴ラマン散乱の方法により、結晶の構造とラマン散乱スペクトルの関係を明確にする。更にその情報をもとにアモルファス状態中の中距離秩序構造を推察する。(2) 温度変化や励起光強度変化などの種々の励起条件の変化によって光誘起結晶化過程がどのように影響を受けるかを時間分解ラマン測定の方法により調べる。光誘起結晶化について熱過程のみならず電子励起緩和過程が重要であることを述べる。

2 共鳴ラマン散乱によるアモルファス GeSe_2 の中距離秩序構造の研究

X 線・中性子線回折 [12, 13] や EXAFS [14] などの実験から、アモルファス GeSe_2 の短距離構造についての知見が得られている。アモルファス GeSe_2 中では、主として Ge-Se 結合が好まれ、一部に Ge-Ge または Se-Se 結合が見られる (化学的秩序の乱れ)。アモルファス GeSe_2 を構成する主な構造は、Ge 原子の周りに 4 つの Se 原子を配した $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体である。図 1(e) にアモルファス GeSe_2 のラマンスペクトルを示す。図中 A_1 で示されているピークは $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体の伸縮振動モード (Ge 原子に対して 4 つの Se 原子が同位相で近づいたり離れたりするモード) と

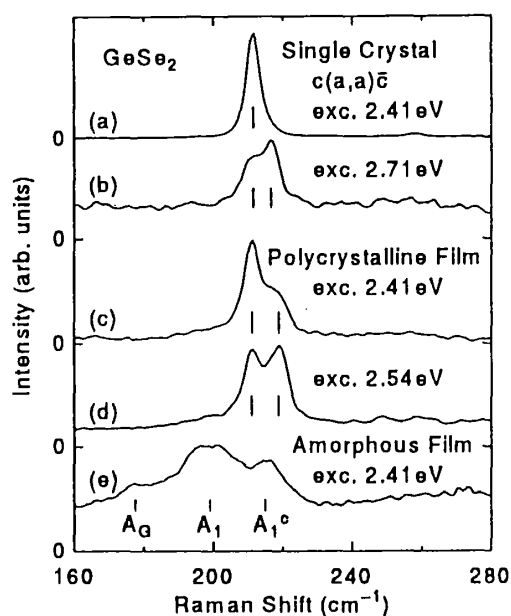


図 1. 種々の形態の GeSe_2 のラマンスペクトル。(a) 単結晶。c(a,a) \bar{c} 配置。励起エネルギーは 2.41 eV。(b) 単結晶。c(a,a) \bar{c} 配置。励起エネルギーは 2.71 eV。(c) 多結晶薄膜。(VV) 配置。励起エネルギーは 2.41 eV。(d) 多結晶薄膜。(VV) 配置。励起エネルギーは 2.54 eV。(e) アモルファス薄膜。(VV) 配置。励起エネルギーは 2.41 eV。

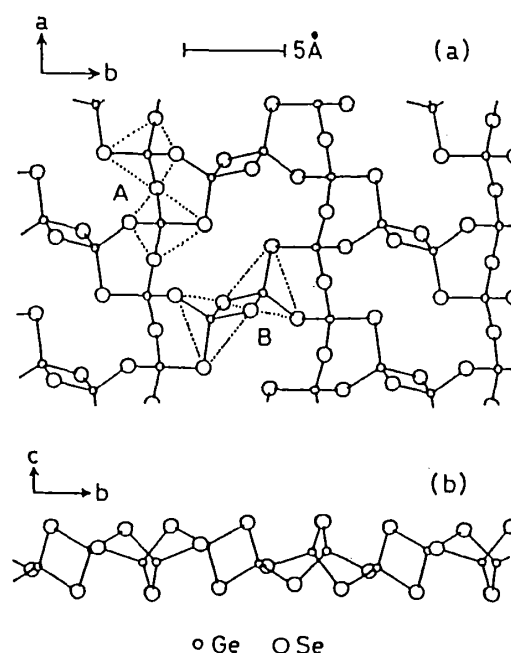


図 2. 結晶 GeSe_2 の構造。(a) (001) 面への投影図。(b) [100] 方向に垂直な面への投影図 (GeSe_2 の結晶形は単斜晶系で $\beta \neq 90^\circ$)。各層は頂点を共有する $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体からなる鎖、およびそれらの鎖をつなぐ稜を共有した四面体対とからなる。

同定される [15]。 A_G で示されているピークは Ge-Ge 結合の振動モードである。一方 A_1^C で示されているピークは、 A_1 と同様に $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体の伸縮振動モードから来ると考えられるが、次のような特徴的な振る舞いを示す。(1) $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ のラマンスペクトルでは、 $0 \leq x \leq 1/3$ の範囲で、 A_1 バンドの強度に対する A_1^C バンドの強度の比が x の 2 次以上の関数形で変化する [16, 17]。(2) A_1^C バンドの幅は A_1 バンドのそれに対して半分程度である。

これらの事実を説明するためのアモルファスの構造として、ラフトモデル [18, 19] や Ge_2Se_2 構造 [20, 21] などのモデルが提唱されてきた。われわれは、 A_1^C バンドの起源を明らかにするため、単結晶および乱れを含んだ結晶 GeSe_2 の共鳴ラマンスペクトルを詳しく調べた。これらの結果をアモルファス GeSe_2 のスペクトルと比較し尤もらしい中距離構造モデルを導いた。

2.1 GeSe_2 単結晶の共鳴ラマンスペクトル

単結晶 GeSe_2 は、黄色から橙色の半透明な層状の結晶である。図 2 に、その結晶構造を示す [22]。各層は $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体を基本構成因子として、それらが互いの頂点を介してつながった鎖状構造 (a 軸に平行) および稜を介してつながった四面体対からなる。頂点共有四面体による鎖の間を橋渡しするように稜共有四面体対が存在する。

気相成長法により作製した GeSe_2 単結晶のラマンスペクトルを、様々なエネルギーの光を励

起光源として調べた。測定は室温で行った [23]。図 1(a) に、バンドギャップよりも低いエネルギーの光 (2.41 eV) で励起したとき、すなわち非共鳴状態での単結晶 GeSe_2 のラマンスペクトルを示す。 $c(a,a)\bar{c}$ 、 $c(b,b)\bar{c}$ (ここには示していない) 共に 211 cm^{-1} 付近に $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体の伸縮振動に対応するピークが強く現れる。一方、図 1(b) に示すように、2.71 eV 励起、 $c(a,a)\bar{c}$ の条件では、スペクトルは一変する。非共鳴状態で強かった 211 cm^{-1} バンドは弱くなり、新たに 216 cm^{-1} 付近に強いピークが現れる。この共鳴現象は $c(b,b)\bar{c}$ 配置では見られない。

図 3 に、単結晶 GeSe_2 の (001) 面に垂直な方向に進む光に対する吸収スペクトルを示す。偏光方向が a 軸に平行な場合のスペクトル ($\vec{E} \parallel \vec{a}$) において、2.7 eV 付近に励起子遷移に関連する構造が見られる。上述のような 2.71 eV 励起、 $c(a,a)\bar{c}$ で観測されるスペクトルの変化は、 216 cm^{-1} バンドに関係する振動モードと 2.7 eV の遷移エネルギーを持つ励起子との共鳴によるものと考えられる。2.71 eV 励起であっても $c(b,b)\bar{c}$ 配置の時は非共鳴状態と同様のラマンスペクトルが得られるが、これは $\vec{E} \parallel \vec{b}$ の吸収スペクトルでは $\vec{E} \parallel \vec{a}$ で見られるような励起子遷移による構造が見られないことと対応している。

211 cm^{-1} および 216 cm^{-1} のラマンバンドがどのような振動モードと対応しているかを知るために井上らは Keating potential を用いて VFF モデルによる振動モードの計算を行った [24]。図 4 に、これら 2 つのモードの振動の様子を示す。これらのモードはいずれも $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体の伸縮振動モードによるものであるが、 211 cm^{-1} のモードは頂点共有四面体鎖に拮がったモードであるのに対して、 216 cm^{-1} のモードは稜共有四面体対に局在したモードであることがわかった。また、同じ計算により求めた 200 cm^{-1} 付近の振動モードの分散関係を図 5 に示す [25]。この図から 211 cm^{-1} モードの分枝はエネルギー的に拮がっているが、 216 cm^{-1} モードのそれは比較的狭いバンドを形成することがわかる。

216 cm^{-1} バンドの振動が稜共有四面体対に局在したモードであることから、それと共鳴する 2.7 eV の励起子も同様の部分に局在したものであることが期待される。この励起子はどのようなものであろうか。図 6 に示すように、 GeSe_2 の価電子帯の頂上は Se 原子の孤立電子対であると考えられる [26, 27]。この孤立電子対についてもう少し詳しく考察してみよう。図 2 によると、これらの孤立電子対の軌道 (これは Ge-Se-Ge ボンドの作る平面に垂直な方向に伸びている) のうち互いに平行になっているものは、それらの間で波動関数が混じりあいバンドを形成する。これは分子の場合の π 結合・反結合軌道に対応する。このような波動関数の混成は、互いに平行でない方向に伸びた p 軌道間では弱いと考えられるので、 GeSe_2 の場合は頂点共有 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体鎖上の孤立電子対と稜共有 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体対の稜共有 Se 原子の孤立電子対とがそれぞれ比較的独立にバンドを形成する。励起子吸収に対応する光学遷移は p -like な価電子帯頂上と Ge-Se の反結合軌道による伝導帯の底との間で起こる [28]。遷移は光の偏光方向が p 軌道の伸びている方向と平行なときに強く起こると考えられる。稜共有構造上の Se 原子の孤立電子対は a 軸に平行な成分を持った方向に伸びているのに対して、頂点共有鎖上の Se 原子の孤立電子対はほと

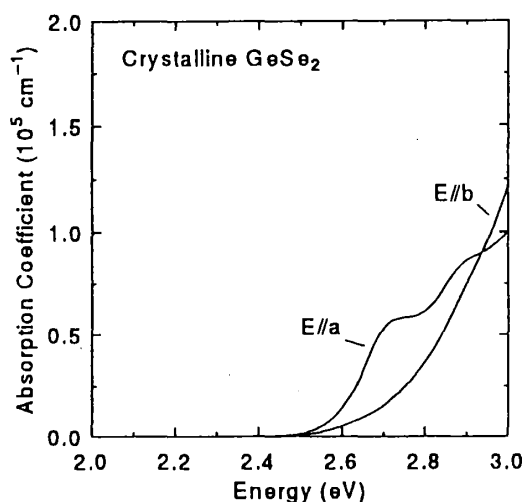


図3. 結晶 GeSe_2 の吸収係数。測定は室温で行った。光の伝播方向は (001) 面に垂直な方向。 $\vec{E} \parallel \vec{a}$ および $\vec{E} \parallel \vec{b}$ は光の偏光方向と結晶軸の関係を示す。 $\vec{E} \parallel \vec{a}$ においては、2.7 eV および 2.9 eV 付近に構造がある。

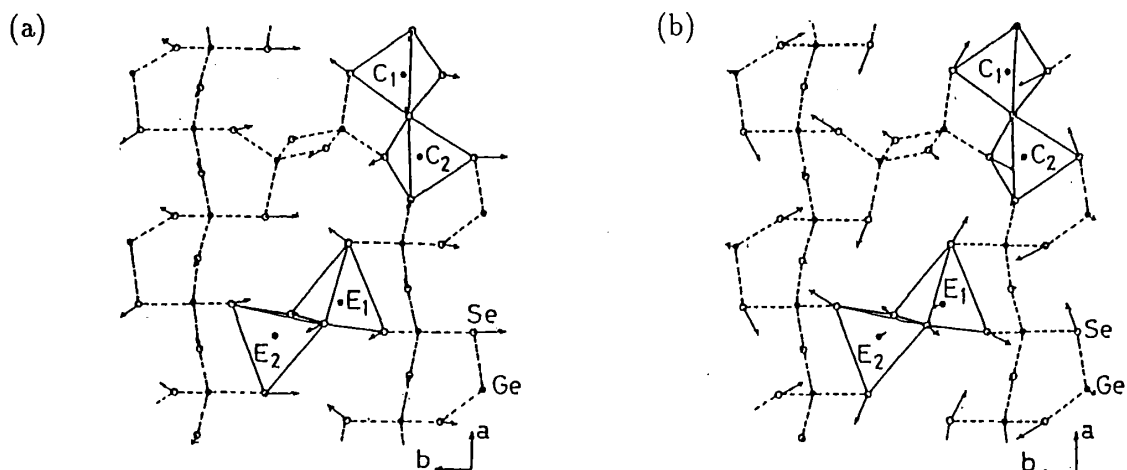


図4. VFF モデルによる計算で求めた結晶 GeSe_2 の振動モードの様子。(a) 211 cm^{-1} の振動モード。主として頂点共有の $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体鎖が伸縮振動している。(b) 216 cm^{-1} の振動モード。主として稜共有の $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体対が伸縮振動している。

んど a 軸に垂直な方向に伸びている。従って、 $\vec{E} \parallel \vec{a}$ で見られる励起子遷移は、稜共有構造上の Se 原子に関連した局在励起子の生成に伴うものであると考えられる。この考え方は共鳴現象が $c(a,a)\bar{c}$ 配置のみで観測されるという事実とも符合している。

2.2 乱れを含んだ GeSe_2 結晶の共鳴ラマンスペクトル

結晶中に乱れを導入するとどのような効果があるかを知るために、ガス中蒸着法やアモルファスフィルム熱アニールなどの方法により様々な程度の乱れを含む多結晶 GeSe_2 を作製した。これらの試料について前節と同様に様々なエネルギーの光を用いてラマンスペクトルを測定し

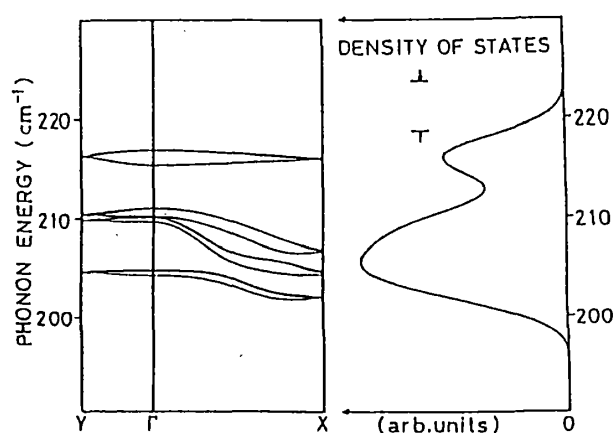


図5. VFFモデルによる計算から求めた結晶 GeSe_2 の分散関係および振動状態密度の振動エネルギー依存性。211 cm^{-1} の振動に対応するバンドは比較的広がっているのに対して 216 cm^{-1} の振動に対応するバンドは狭い。

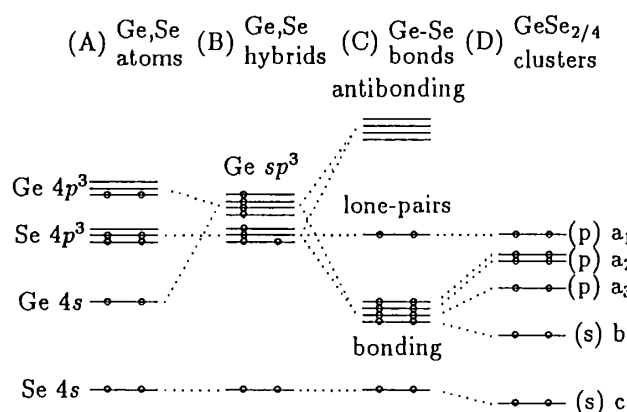


図6. GeSe_2 の電子状態の模式図。(A) Ge, Se 原子の 4s, 4p 電子のエネルギー準位。(B) Ge 原子の 4s, 4p 電子が混成して sp^3 軌道を作る。(C) Ge 原子の sp^3 軌道と Se 原子の 4p 電子が Ge-Se 結合軌道 (σ) および反結合軌道 (σ^*) を作る。これにより $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体が形成される。結合にあずからない Se の 4p 電子は孤立電子対をつくる。(D) $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体のクラスタリングによりそれぞれの分子軌道からバンドが形成される。価電子帯の頂上はそれぞれ Se 原子の孤立電子対、伝導帯の底は σ^* 電子によると考えられる。

た [29, 30]。そのスペクトルの一例を図 1(c),(d) に示す。単結晶と異なり 2.41 eV 励起の非共鳴状態のときでも 216 cm^{-1} ピークがはっきりと現れている。また、単結晶では 2.71 eV 励起のときに 216 cm^{-1} ピークが強くなるのに対し、この例の多結晶フィルムでは 2.54 eV で 216 cm^{-1} ピークが強くなっているのが見られる。これに対応してこの多結晶試料の吸収スペクトルを測定すると励起子遷移に対応するピークが 2.57 eV 付近に観測される。

様々な試料についての、各励起エネルギーにおける 216 cm^{-1} ピーク強度の 211 cm^{-1} ピーク強度に対する比 (I_{216}/I_{211}) を図 7 に示す。この図に示すように、共鳴の様子は試料の状態に応じて様々に変化するが、おおまかな特徴は次のように分類される。(1) 一部の多結晶試料では共鳴による強度比ピークが 2.54 eV 付近に観測される。このときの I_{216}/I_{211} の値は試料によって異なるが I_{216}/I_{211} ピークの位置は変わらない。(2) 多結晶試料の非共鳴状態 (2.41 eV 励起) における I_{216}/I_{211} の値は試料によって異なるが、単結晶のそれよりも大きい。(1) にみられるような振る舞いは、そのエネルギーが比較的にはっきりと確定していることから、積層欠陥などの確定した構造を持つ乱れに対応していると考えられる。 I_{216}/I_{211} スペクトルに見られる 2.54 eV ピーク

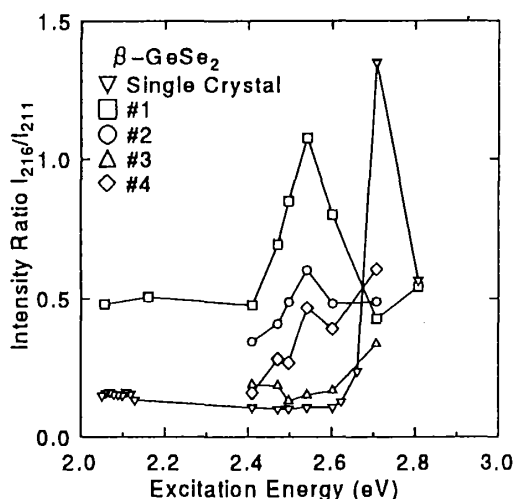


図7. 単結晶および多結晶薄膜(#1~#4)GeSe₂のI₂₁₆/I₂₁₁のラマンプローブ光エネルギー依存性。単結晶はc(a,a)c配置、その他は(VV)配置。単結晶では2.7 eV付近に鋭いピークを持つ。多結晶では試料によって様々な振る舞いが見られる。

の高さはそのような欠陥の試料中に占める割合に対応していると考えられる。一方(2)に見られる振る舞いは(1)とは直接の相関が無い。これは積層欠陥などに比較してより一般的な構造の特定できない乱れによって引き起こされていると考えられる。単結晶では系の規則性によって216 cm⁻¹ピークの強度が抑制されているが、系が乱れることによってその抑制が緩和されると考えられる。

2.3 アモルファス GeSe₂の中距離構造

先に単結晶についての振動計算のところで述べたように、単結晶における四面体の伸縮振動モードは、頂点共有四面体鎖に拮がったモードと稜共有四面体対に局在したモードとに分類することができる。これら2つのモードはそれぞれ単結晶のラマンスペクトルにおける211 cm⁻¹ピークと216 cm⁻¹ピークとに対応づけられる。図5に示したように、結晶中の稜共有四面体対に局在したモードは状態密度スペクトルに狭いバンドを形成し、頂点共有四面体鎖に拮がったモードは状態密度スペクトルに広いバンドを形成する。

結晶のフォノン状態密度の振動エネルギー依存性とアモルファスのラマンスペクトルとを比較すると驚くほどよく似ている。これらはそれぞれアモルファスのラマンスペクトルにおける216 cm⁻¹付近の幅の狭いA₁^Cバンドと211 cm⁻¹付近の幅の広いA₁バンドとに対応づけられる。そこでアモルファス GeSe₂の構造モデルとして、結晶中に存在する稜共有四面体対およびそれを取り囲む頂点共有四面体鎖を含む構造にトポロジカルに等しい構造が中距離構造としてアモルファス中にも存在していると考えてみる。この場合このような中距離構造の振動モードは結晶のそれと類似なものになる。アモルファス中ではこれらの中距離構造が長距離的な相関を持

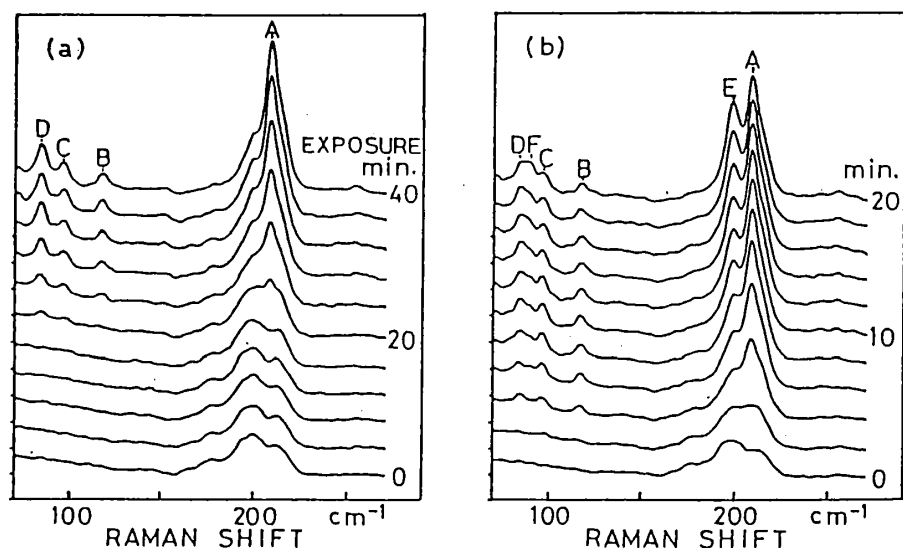


図 8. a-GeSe₂の光誘起結晶化過程の時間分解スペクトル。(a) タイプ A の結晶化では、2D 型 (高温相) の結晶のみが成長する。(b) タイプ B の結晶化では、2D 型とともに 3D (低温相) の結晶も成長する。図中のピーク A-D は 2D 結晶、E, F は 3D 結晶による。

たずに存在しているため、結晶中でのラマン散乱過程において満たされる k 選択則はもはや成り立たない。従ってアモルファスのラマンスペクトルとしては中距離構造の振動状態密度に近い形状のものが観測されるであろう。この予測は観測事実と符合しており、上述の中距離構造モデルの正当性を示している。また、乱れを含んだ結晶のラマンスペクトルの測定結果から、結晶中の乱れには稜共有四面体対に局在したモードによるラマン散乱強度を大きくする効果があるが、この事実もアモルファスのスペクトルにおいて A_1^G バンドがはっきりと観測されることと関連すると考えられる。

最近、中性子線回折の実験などからもアモルファス試料中に数 10% 程度の稜共有型の GeSe_{4/2} 四面体が含まれていることが示されており [13]、上述のモデルとも合致する。

3 光誘起結晶化過程の時間分解ラマン散乱による研究

GeSe₂系での光誘起結晶化が比較的ゆっくりと進むことを利用して、時間分解ラマン測定法により、ガラス基板上に蒸着した a-GeSe₂ 薄膜の光結晶化過程を実時間で観測した [11, 32]。この測定では、Ar イオンレーザーの 5145 Å の光を厚さ約 6000 Å の a-GeSe₂ 薄膜の直径約 50 μm の領域に集光して照射し光誘起結晶化を起こす。このときの励起光を同時にラマン散乱のプロープ光としても使用して、ラマンスペクトルの変化を 1 分間隔で追いかける。

図 8 に、光誘起結晶化過程の時間分解ラマンスペクトルの例を示す。光誘起結晶化には 2 つのタイプがある。タイプ A では 2D 型 (高温相) の結晶のみが成長するのに対して、タイプ B では 2D 型とともに 3D 型 (低温相) の結晶も成長する [10]。タイプ A の出現確率はタイプ B のそれよりも圧倒的に高い。

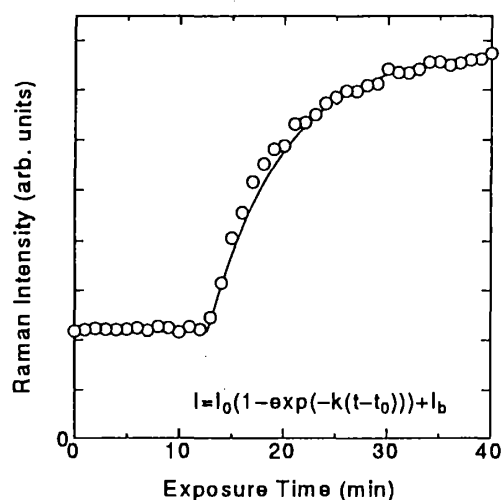


図9. 光結晶化過程での2D結晶の 210 cm^{-1} 付近のピーク高さの時間発展。実線は $I = I_0(1 - \exp(-k(t - t_0))) + I_b$ を示す。

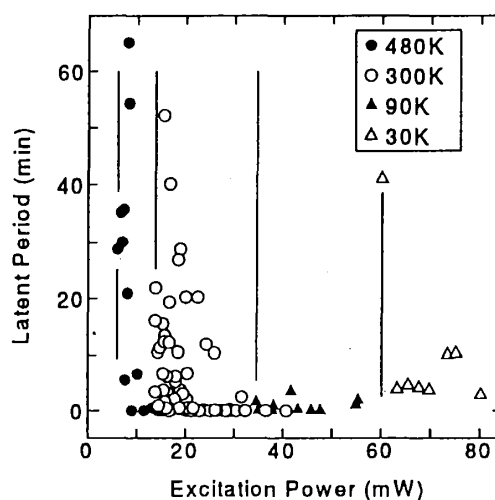


図10. 様々な環境温度での潜伏期間の励起強度依存性。それぞれの環境温度に対して、縦線で示した閾値付近で潜伏期間が急速に長くなる。環境温度が低くなるに従って閾値強度は増大する。

図9に、光結晶化過程での2D結晶の 211 cm^{-1} モードのピーク高さの時間発展を示す。光を照射しはじめてから潜伏期間 t_0 を経た後、結晶が成長しはじめる。この様子は光を照射しはじめてからの時間 t を用いて $t > t_0$ の領域で $I = I_0(1 - \exp(-k(t - t_0))) + I_b$ でよく表される。 I_0 , I_b , k は定数である。 t_0 は十分に強い励起強度で結晶化を行うとほぼ0になる。また、励起強度を下げて行くと、ある特定の閾値のところで発散的に t_0 が大きくなり、それ以下の強度の光では結晶化が観測されなくなる。図10に照射光のビーム強度と潜伏期間の関係を示す。結晶化のタイプによる励起強度の閾値の違いは認められなかった。

光結晶化の起こっている試料の領域の温度は光の吸収により上昇する。光誘起結晶化の機構を考える上で重要なことは、それが単に光照射による温度上昇で起こっているのか、あるいは光励起によって電子が受け取ったエネルギーが直接にアモルファス-結晶転移に費やされるのかという問題である。光誘起結晶化における熱的効果と光励起効果との関係を調べるために、試料環境温度を変化させて、光誘起結晶化の実験を行った。各環境温度での励起光のビーム強度と潜伏期間の関係、あるいは励起強度閾値の振る舞いは図10にまとめてある。励起強度の閾値は環境温度が低くなると増大する。しかし、この実験事実だけからでは前述の熱か光かという問題に答えることはできない。そこで結晶の 211 cm^{-1} モードのピーク位置が温度に対してほぼ $-0.01\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ で変化することを利用して[10]、光照射領域の温度を推定する。図11に各環境温度での励起光強度と光照射領域の推定温度（局所温度）との関係を示す。各環境温度におけ

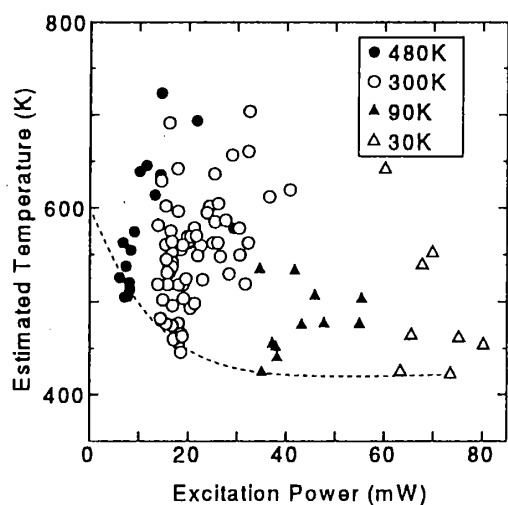


図 11. 様々な環境温度での光誘起結晶化過程での光照射領域の局所温度と励起光強度との関係。点線は各励起強度で結晶化が起こるために必要な最低温度を示す。光誘起結晶化が起こるためには 420 K 以上の温度が必要である。

る局所温度の下限に注目すると、それは環境温度の低下に伴ってゆるやかに降下するが、およそ 420 K 以下にはならない。従って光結晶化が起こるためには 420 K 以上の温度でなければならないと考えられる。一方暗中での熱アニーリングによる結晶化では 600 K 以上の温度が必要であり、光照射によって結晶化の起こる温度が低くなっていることがわかる。以上のことから光誘起結晶化現象は光励起による過程と熱的な過程との協力現象であると結論される。

4 まとめ

以上、(1) 結晶の共鳴ラマン散乱測定、結晶の振動モード計算、アモルファスのラマン散乱測定に基づくアモルファス GeSe_2 の中距離構造についての研究、および (2) 光誘起結晶化現象の時間分解ラマン散乱測定によるこの現象における光と熱の役割についての研究を紹介した。

前者では、結晶 GeSe_2 のラマンスペクトルを様々なエネルギーの光を励起光源として測定した。結晶中の稜共有 $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ 四面体対に局在した励起子の遷移エネルギーと共鳴する条件で測定することにより、四面体の伸縮振動モードが 2 つの近接したエネルギーを持つモードに分離できることを明らかにした。またこれらのモードの振動の様子や振動状態密度の計算結果と比較した。次に様々な乱れを含んだ結晶の共鳴ラマンスペクトルを測定することにより、乱れとスペクトル形状の関係について調べた。結晶中の乱れによって前述の 2 つの振動モードによるラマン線の散乱強度の比が大きく影響を受けることを見出した。最後にこれらの結果から、アモルファス中に結晶の稜共有四面体対にトポロジカルに等しい中距離構造が存在するとすればアモルファス GeSe_2 のラマンスペクトルをよく説明できることを示した。

一方、光誘起結晶化の時間分解ラマン散乱測定による研究では、室温での測定により、(1) 光

を照射し始めてから結晶化が始まるまでに一定の潜伏期間があること、(2) 潜伏期間の後は結晶は $1 - \exp(-k(t - t_0))$ (t は光を照射し始めてからの時間、 t_0 は潜伏期間、 k は定数) の時間依存性をもって成長すること、(3) 潜伏期間は励起光の強度が下がると急激に長くなり、ある一定の閾値以下では光結晶化が起こらないこと、などがわかった。また、試料の雰囲気温度を 30 K から 480 K の範囲で変化させて、光誘起結晶化の時間分解ラマン測定を行い、(1) 試料の雰囲気温度が低くなると光結晶化の閾値が大きくなること、(2) 光結晶化が起こるためには、試料の温度が約 420 K 以上でなければならないが、この温度は暗中で熱アニールによって数時間の時間スケールで結晶化が起こるために必要な温度 (600 K 以上) よりもずっと低いこと、従って光結晶化において光による電子系の励起が本質的に重要な役割を果たしていることなどを明らかにした。

ここに取り上げた GeSe_2 は SiO_2 の関連物質として重要であり、ガラス、液体、結晶の構造的関係を分子動力学的に研究するにも基本的な物質である。 GeSe_2 に含まれる稜共有 $\text{Ge}_2\text{Se}_8/2$ は fragile な構造として熱力学的性質に反映するものと考えられる。

参考文献

- [1] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153 (1979).
- [2] K. Murase and T. Fukunaga, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **61**, 101 (1986).
- [3] 邑瀬 和生, 固体物理 **20** No. 8 アモルファス物質特集号, 549 (1985).
- [4] P. Boolchand, R. N.ENZWEILER, R. L. Cappelletti, W. A. Kamitakahara, Y. Gai, and M. T. Thorpe, in *Advanced Solid State Chemistry, Proc. 2nd Int. Symp. on Solid State Chem., Pardubice*, ed. by M. Frumar, V. Černý, and L. Tichý, 308 (Elsevier, 1989).
- [5] M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1549 (1990).
- [6] J. E. Griffiths, G. P. Espinosa, J. P. Remeika, and J. C. Phillips, *Solid State Commun.* **40**, 1077 (1981).
- [7] E. Haro, Z. S. Xu, J. -F. Morhange, M. Balkanski, G. P. Espinosa, and J. C. Phillips, *Phys. Rev. B* **32**, 969 (1985).
- [8] S. Sugai, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 456 (1986).
- [9] K. Murase and K. Inoue, in *Disordered Semiconductors*, ed. by M. A. Kastner, G. A. Thomas and S. R. Ovshinsky, 297 (Plenum, New York, 1987).
- [10] K. Inoue, K. Kawamoto, and K. Murase, *J. Non-Cryst. Solids* **95 & 96**, 517 (1987).
- [11] K. Murase, O. Matsuda, and K. Inoue, in *Current Topics in Amorphous Materials - Science and Technology-*, ed. by Y. Sakurai, Y. Hamakawa, T. Masumoto, K. Shirae, and K. Suzuki, 47 (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- [12] P. H. Fuoss, P. Eisenberger, W. K. Warburton, and A. Bienenstock, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1537 (1981).
- [13] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price, *J. Non-Cryst. Solids* **125**, 168 (1990).
- [14] W. Zhou, M. Paesler, and D. E. Sayers, *Phys. Rev. B* **43**, 2315 (1991).
- [15] N. Kumagai, J. Shirafuji, and Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1262 (1977).
- [16] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac, and C. Sebenne, *Phys. Rev. B* **8**, 5947 (1973).
- [17] R. J. Nemanich, S. A. Solin, and G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **21**, 273 (1977).
- [18] P. M. Bridenbaugh, G. P. Espinosa, J. E. Griffiths, J. C. Phillips, and J. P. Remeika, *Phys. Rev. B* **20**, 4140 (1979).
- [19] J. A. Aronovitz, J. R. Banavar, M. A. Marcus, and J. C. Phillips: *Phys. Rev. B* **28**, 4454 (1983).

- [20] S. Sugai, *Phys. Rev. B* **35**, 1345 (1986).
- [21] R. J. Nemanich, F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen, Jr., G. A. N. Connell, G. Etherington, A. C. Wright, and R. N. Sinclair, *Physica* **117B & 118B**, 959 (1983).
- [22] Von. G. Dittmer and H. Schäfer, *Acta Cryst.* **B32**, 2726 (1976).
- [23] O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase, *Solid State Commun.* **75**, 303 (1990).
- [24] K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase, *Solid State Commun.* **79**, 905 (1991).
- [25] K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase, in *Proc. 5th Int. Conf. on the Structure of Non-Cryst. Materials, Sendai, Japan*, ed. by K. Suzuki and A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **150**, 197 (1992).
- [26] S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **26**, 5993 (1982).
- [27] K. Inoue, T. Katayama, K. Kawamoto, and K. Murase, *Phys. Rev. B* **35**, 7496 (1987). The crystal orientation is mistaken in the literature; replace $\parallel a$ with $\perp a$, and vice versa. It will cause no influence on the conclusions.
- [28] S. Hosokawa, K. Nishihara, Y. Hari, M. Taniguchi, O. Matsuda, and K. Murase, *Phys. Rev. B* **47**, 15509 (1993).
- [29] O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase, in *Proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond., Thessaloniki, Greece*, ed. by E. M. Anastassakis and J. D. Joannopoulos, 2135 (World Scientific, Singapore, 1990),
- [30] O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase, in *Proc. 5th Int. Conf. on the Structure of Non-Cryst. Materials, Sendai, Japan*, ed. by K. Suzuki and A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **150**, 202 (1992).
- [31] K. Murase, K. Inoue, and O. Matsuda, *Proc. US-Japan Seminar on Atomic Processes Induced by Electronic Excitation in Non-Metallic Solids, Nagoya, Japan*, ed. by W. B. Fowler and N. Itoh, 531 (World Scientific, Singapore, 1990) / *Reviews of Solid State Science* **4**, 661 (1990).
- [32] 松田 理, 物性研究 **51-1**, 1 (1988).